

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.

Docket No.

2002JP311

Serial No.

10/519,242

Filing Date

December 22, 2004

Examiner

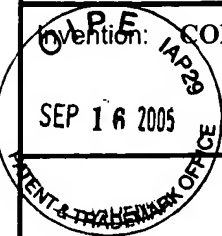
WU, Ives J.

Group Art Unit

1713

Invention: **COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME**

SEP 16 2005

I hereby certify that this JP 07-234514 - 21 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on September 14, 2005

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)


(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-234514

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|----------------|--------|
| G 0 3 F 7/11 | 5 0 1 | | | |
| H 0 1 L 21/027 | | 7352-4M | H 0 1 L 21/ 30 | 5 6 1 |
| | | 7352-4M | | 5 7 4 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平6-49931

(22) 出願日 平成6年(1994)2月24日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 島 基之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 坂本 雅夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 越村 克夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩基遮断性反射防止膜およびレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【目的】 レジストを使用するリソグラフィプロセスにおいて、雰囲気中の塩基性物質の影響を遮断し、かつ定在波効果を低減でき、さらに水および現像液に対する溶解性および塗布性に優れた塩基遮断性反射防止膜、並びにレジスト被膜表面の難溶化層の形成と定在波効果による影響とを同時に解決し、解像度、現像性、パターン形状、塗布性等に優れたレジストパターンの形成方法、を提供する。

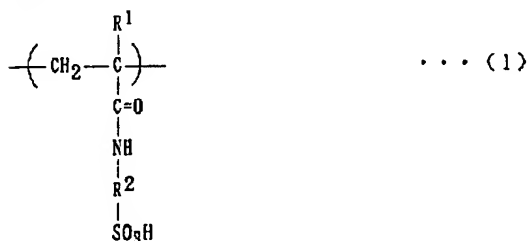
【構成】 塩基遮断性反射防止膜は、(イ) スルホン酸基含有不飽和単量体とフルオロアルキル基含有不飽和単量体との共重合体(塩)と、(ロ) 炭素数が5~15のフルオロアルキル基を有する、フルオロアルキルスルホン酸および/またはフルオロアルキルカルボン酸を含有する。レジストパターンは、基板上に形成したレジスト被膜上に前記塩基遮断性反射防止膜を形成したのち、放射線を照射し、現像することによって形成される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 下記式(1)で表される少なくとも1種の繰返し単位と下記式(2)で表される少なくとも1種の繰返し単位とを有する共重合体および/またはその塩と、(ロ)炭素数が5～15のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルスルホン酸および/または炭素数が5～15のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルカルボン酸とを含有することを特徴とする塩基遮断性反射防止膜。

【化1】



〔式(1)において、R¹は水素原子または有機基を示し、R²は2価の有機基を示す。〕

【化2】



〔式(2)において、R³は水素原子または有機基を示し、Rfはフルオロアルキル基を示し、Aは直接結合、アルキレン基またはフルオロアルキレン基を示す。〕

【請求項2】 基板上にレジストを塗布してレジスト被膜を形成し、該レジスト被膜に所定のパターン形状に放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成するに当り、予め前記レジスト被膜上に、請求項1記載の塩基遮断性反射防止膜を形成したのち、放射線を照射することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種の放射線に感応するレジスト、特に化学増幅型レジストを使用するリソグラフィプロセスによる微細加工に有用な塩基遮断性反射防止膜、および該塩基遮断性反射防止膜を用いるレジストパターンの形成方法、に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、線幅0.5μm以下の高精度の微細加工を安定して行うことができるリソグラフィプロセスの開発が強く進められている。しかしながら、従来の可視光線(波長800～400nm)や近紫

2

外線(波長400～300nm)を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長(波長300nm以下)の放射線を用いるリソグラフィプロセスが提案されている。このような短波長の放射線を用いるリソグラフィプロセスとしては、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。そして、このような短波長の放射線に対応する高解像度レジストとして、いわゆる「化学増幅型レジスト」が注目され、現在、この化学増幅型レジストの改良・開発は、リソグラフィプロセスにおける重要な技術テーマとなっている。化学増幅型レジストは、それに含有される放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」という。)に放射線を照射(以下、「露光」という。)することにより酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト被膜中で化学反応(例えば極性の変化、化学結合の開裂、架橋反応等)を生起させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。このような化学増幅型レジストについては、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をt-ブチルエステル基やt-ブトキシカルボニル基で保護した樹脂と酸発生剤との組合せ(例えば特開昭59-45439号公報参照)；アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をシリル基で保護した樹脂と酸発生剤との組合せ(例えば特開昭60-52845号公報参照)；アセタール基含有樹脂と酸発生剤との組合せ(例えば特開平2-25850号公報参照)のほか、アルカリ可溶性樹脂、溶解制御剤および酸発生剤の組合せ；ノボラック樹脂、架橋剤および酸発生剤の組合せ等数多くの提案がなされている。

【0003】 しかしながら、化学増幅型レジストは、リソグラフィプロセスにおける雰囲気中に存在する水分や酸素、塩基性物質等の影響を受けやすく、プロセス安定性の点で問題がある。例えば、SPIE, Vol. 1466, "Advance in Resist Technology and Processing", p. 2(1991, A. MacDonaldら)には、雰囲気中に含まれる微量のジメチルアニリンが、露光によってレジスト被膜中に生成した酸のうち表面付近の酸を失活させて、該レジスト被膜表面に難溶化層が形成され、この難溶化層が現像後にレジストパターンの表面に底状に残ることが報告されている。このような難溶化層は、レジストの感度および解像力を低下させるのみならず、レジストパターンに生じた底が、その後のエッチング精度に悪影響を及ぼすものである。しかも、この底の大きさは、露光—露光後ベーク—現像という一連の各プロセス間に介在する放置時間の増加に伴って増大する傾向があるが、この現象は、ポストエクスポージャー・タイム・ディレイ(以下、「PE

D)という。)と呼ばれており、リソグラフィプロセスにおける時間上の許容性を著しく低下させる要因となっている。このようなPEDに関する問題を解決する方法として、化学増幅型レジスト被膜上に、被膜表面を雰囲気から遮断する保護膜を積層することが提案されており、例えばWO92/05474号には、ポリアクリル酸、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸等の保護膜を、化学増幅型レジスト被膜上に積層することにより、レジスト被膜中への塩基性物質の浸入を抑制し、レジストの感度や解像力の低下を防止することが記載されている。しかしながら、このような保護膜のうち、ポリアクリル酸、ポリビニルブチラールおよびポリビニルアルコールは、バリアー作用を有する反面、前述したような難溶化層の形成を必ずしも効果的に防止できるとはいえず、またポリスチレンスルホン酸は酸性度が強すぎ、化学増幅型レジスト中における酸の触媒作用による化学反応を、露光の有無に係わらず開始させてしまうのが欠点である。さらに、これらの保護膜は、一般に水溶液としてレジスト被膜上に塗布されるが、その水溶液のレジスト被膜との濡れ性が十分とはいえず、塗布むらを生じやすいという欠点もある。

【0004】一方、リソグラフィプロセスに通常用いられる放射線は、単一波長であるため、入射放射線とレジスト被膜の上下界面で反射した放射線とがレジスト被膜内で互いに干渉し、その結果、「定在波効果」あるいは「多重干渉効果」と呼ばれる現象、即ち、露光量が一定であっても、レジスト被膜の厚さが変動すると、膜内における放射線相互の干渉によってレジスト被膜に対する実効的な露光量が変動してしまう現象が生じて、レジストパターン形成に悪影響を及ぼす場合がある。例えば、レジストの組成や粘度、レジストの塗布条件等のわずかな違いにより塗布膜厚が変化したり、あるいは基板に段差があるため塗布膜厚の差が生じたりする(凹部の方が凸部より厚くなる)と、それらの膜厚の差によって、レジスト被膜に対する実効的な露光量が変化し、パターン寸法が変動したり、レジストパターンの寸法精度が低下したりする。このような定在波効果に関する問題を解決するため、レジスト被膜上に反射防止膜を形成してレジスト被膜界面での反射を抑え、膜内での多重干渉を低減する方法が提案されている。例えばJ.Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 12, 3900(1990)には、レジスト被膜上に、反射防止膜としてポリシロキサン、ポリエチルビニルエーテル、ポリビニルアルコール等を積層して、定在波効果を低減させることが記載されている。この場合、レジスト被膜界面における反射抑制効果は、主に反射防止膜の屈折率と膜厚とに依存し、理想的な反射防止膜の屈折率は \sqrt{n} (n はレジストの屈折率)であり、理想的な反射防止膜の膜厚は、 $\lambda/4m$ (λ は放射線の波長、 m は反射防止膜の屈折率)の奇数倍であるとされている。しかしながら、ポリシロキサン、ポリエチルビニ

ルエーテルあるいはポリビニルアルコールからなる反射防止膜には、レジストとの屈折率の差が小さいため、定在波効果を十分抑制できないという基本的な問題がある。また、ポリシロキサンのように水あるいは現像液に不溶な反射防止膜では、現像前に別途、反射防止膜除去剤により除去する工程が必要となり、さらに、ポリエチルビニルエーテルやポリビニルアルコールの場合でも、水または現像液に対する溶解性が必ずしも十分とはいえず、レジスト被膜上に残渣が残ったり、解像度や現像性、パターン形状等のレジスト性能が悪化する場合がある等の欠点がある。またポリエチルビニルエーテルやポリビニルアルコールのように、水溶液としてレジスト被膜上に塗布される場合、水溶液のレジスト被膜との濡れ性が十分ではなく、塗布むらを生じやすいという欠点もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、レジストを使用して高集積度の集積回路を作製するリソグラフィプロセスにおいて、雰囲気中の塩基性物質の影響を完全に遮断することができるとともに、定在波効果を十分低減することができ、しかも水および現像液に対する溶解性に優れ、水や現像液以外の特別な除去剤を必要とせず、かつ溶液として塗布する際にもレジスト被膜との濡れ性が良好で塗布性にも優れた新規な塩基遮断性反射防止膜を提供することにある。本発明の他の目的は、化学増幅型レジスト被膜表面の難溶化層の形成と定在波効果による影響とを同時に解決することができ、しかも解像度、現像性、パターン形状、塗布性等にも優れたレジストパターンの形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、第1に、(イ)下記式(1)で表される少なくとも1種の繰返し単位と下記式(2)で表される少なくとも1種の繰返し単位とを有する共重合体(以下、「共重合体(イ-1)」という。)および/またはその塩(以下、「共重合体塩(イ-2)」という。)と、(ロ)炭素数が5~15のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルスルホン酸(以下、「フルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)」という。)および/または炭素数が5~15のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルカルボン酸(以下、「フルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)」という。)とを含有することを特徴とする塩基遮断性反射防止膜、によって達成される。

【0007】

【化1】

【0008】〔式(1)において、R¹は水素原子または有機基を示し、R²は2価の有機基を示す。〕

【0009】

【化2】

5

【0010】式(2)において、R³は水素原子または有機基を示し、R¹はフルオロアルキル基を示し、Aは直接結合、アルキレン基またはフルオロアルキレン基を示す。]

【0011】また、本発明によると、前記課題は、第2に、基板上にレジストを塗布してレジスト被膜を形成し、該レジスト被膜に所定のパターン形状に露光し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成するに当り、予め前記レジスト被膜上に、前記塩基遮断性反射防止膜を形成したのち、露光することを特徴とするレジストパターンの形成方法、によって達成される。

【0012】以下、本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。

共重合体 (イ-1) および共重合体塩 (イ-2)

本発明の塩基遮断性反射防止膜を構成する共重合体(イ-1)は、例えば式(1)で表される繰返し単位に対応する少なくとも1種のスルホン酸基含有不飽和単量体(以下、「スルホン酸基含有単量体」という。)と式(2)で表される繰返し単位に対応する少なくとも1種のフル

オロアルキル基含有不飽和単量体(以下、「フルオロアルキル基含有単量体」という。)とを含有する単量体混合物を共重合することによって製造することができる。

【0013】式(1)において、R¹は水素原子または有機基を示し、R²は2価の有機基を示すが、これらの有機基は直鎖でも分岐鎖でもよい。R¹の有機基としては炭素数1~12の有機基が好ましく、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1~12のアルキル基；カルボキシ基；カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、2-カルボキシプロピル基、3-カルボキシプロピル基、2-カルボキシブチル基、3-カルボキシブチル基、4-カルボキシブチル基等の炭素数2~12のカルボキシアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル等の炭素数2~12のアルコキシカルボニル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ、ベンゾイルオキシ基等の炭素数2~12のアシルオキシ基；フェニル基、クメニル基等の炭素数6~12のアリール基；ベンジル基、α-メチルベンジル基等の炭素数7~12のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブチトキシ基等の炭素数1~12のアルコキシ基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシプロピル基、3-メトキシプロピル基、2-メトキシブチル基、3-メトキシブチル基、4-メトキシブチル基等の炭素

6

数2~12のアルコキシアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~12のシクロアルキル基；シアノ基や、これらの有機基から誘導される基等を挙げることができる。

【0014】また、R²の2価の有機基としては炭素数1~12の2価の有機基が好ましく、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1-メチル-1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1-メチル-1, 4-ブチレン基、2-メチル-1, 4-ブチレン基、1, 5-ペンチレン基、1, 1-ジメチル-1, 4-ブチレン基、2, 2-ジメチル-1, 4-ブチレン基、1, 2-ジメチル-1, 4-ブチレン基、1, 6-ヘキシレン基等を挙げることができる。これらの2価の有機基のうち、特に1, 1-ジメチルエチレン基が好ましい。

【0015】このようなスルホン酸基含有単量体の具体例としては、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-カルボキシアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-カルボキシメチルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-メトキシカルボニルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-アセチルオキシアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-フェニルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-ベンジルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-メトキシアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-(2-メトキシエチル)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-シクロヘキシルアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-α-シアノアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等を挙げることができる。これらのスルホン酸基含有単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明において、スルホン酸基含有単量体としては、特に2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が好ましい。

【0016】次に、式(2)において、R³は水素原子または有機基を示し、R¹はフルオロアルキル基を示し、Aは直接結合、アルキレン基またはフルオロアルキレン基を示すが、R³の有機基は直鎖でも分岐鎖でもよい。R¹のフルオロアルキル基は、ハイドロフルオロアルキル基でも、パーフルオロアルキル基でもよく、また直鎖でも分岐鎖でもよい。さらに、Aのフルオロアルキレン基は、ハイドロフルオロアルキレン基でも、パーフルオロアルキレン基でもよく、また直鎖でも分岐鎖でもよい。

【0017】R³の有機基としては炭素数1~12の有機基が好ましく、その具体例としては、式(1)におけるR¹と同様の炭素数1~12の有機基を挙げることができ

る。

【0018】Rfのフルオロアルキル基としては炭素数1～15のフルオロアルキル基が好ましく、その具体例としては、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基；2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基；1-（パーフルオロメチル）エチル基、2-（パーフルオロメチル）エチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、パーフルオロエチルメチル基、ジ（パーフルオロメチル）メチル基、パーフルオロプロピル基；1-メチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1-（パーフルオロエチル）エチル基、2-（パーフルオロエチル）エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロプロピル基、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロプロピル基、パーフルオロプロピルメチル基、パーフルオロプロピル基；1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロプロピル基、1-（パーフルオロプロピル）エチル基、2-（パーフルオロプロピル）エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基、パーフルオロプロピルメチル基、パーフルオロペンチル基；1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロプロピル基、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロプロピル基、1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基、1-（パーフルオロプロピル）エチル基、2-（パーフルオロプロピル）エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシル基、パーフルオロペンチルメチル基、パーフルオロヘキシル基；1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシル基、1-（パーフルオロペンチル）エチル基、2-（パーフルオロペンチル）エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル基、パーフルオロヘキシルメチル基、パーフルオロヘプチル基；1-（パーフルオロヘキシル）エチル基、2-（パーフルオロヘキシル）エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラデカフルオロオクチル基、パーフルオロヘプチルメチル基、パーフルオロヘプチルメチル基、パーフルオロオクチル基；1-（パーフルオロヘプチル）エチル基、2-（パーフルオロヘプチル）エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニル基、パーフルオロオクチルメチル基、パーフルオロノニル基；1-（パーフルオロオクチル）エチル基、2-（パーフルオロオクチ

ル）エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-オクタデカフルオロデシル基、パーフルオロノニルメチル基、パーフルオロデシル基等を挙げることができる。

【0019】また、Aのアルキレン基としては炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1-メチル-1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基等を挙げることができる。Aのフルオロアルキレン基としては炭素数1～5のフルオロアルキレン基が好ましく、その具体例としては、パーフルオロメチレン基、1, 1-ジフルオロエチレン基、パーフルオロエチレン基、1, 1-ジフルオロ-1, 2-プロピレン基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 3-プロピレン基、パーフルオロ-1, 3-プロピレン基、1, 1-ジメチル-2, 2-ジフルオロエチレン基、1-メチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 3-プロピレン基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1, 4-ブチレン基、パーフルオロ-1, 4-ブチレン基等を挙げることができる。

【0020】このようなフルオロアルキル基含有単量体の具体例としては、ジフルオロメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロメチル（メタ）アクリレート；2, 2-ジフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチル（メタ）アクリレート；1-（パーフルオロメチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロメチル）エチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチルメチル（メタ）アクリレート、ジ（パーフルオロメチル）メチル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピル（メタ）アクリレート；1-メチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1-（パーフルオロエチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロエチル）エチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピル（メタ）アクリレート；1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロプロピル）エチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート基、パーフルオロプロピルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロペンチル（メタ）アクリレート；1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-

ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロペンチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘキシル(メタ)アクリレート; 1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロペンチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘプチル(メタ)アクリレート; 2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘプチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチル(メタ)アクリレート; 2-(パーフルオロヘプチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロノニル(メタ)アクリレート; 2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-オクタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、パーフルオロノニルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロデシル(メタ)アクリレート等の、フルオロアルキル基の炭素数が1~20であるフルオロアルキル(メタ)アクリレート類のほか、

【0021】(2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -カルボキシアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -カルボキシアクリレート、; (2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -カルボキシメチルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -カルボキシメチルアクリレート; (2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -メトキシカルボニルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -メトキシカルボニルアクリレート; (2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -アセチルオキシアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -アセチルオキシアクリレート; (2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -フェニルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -フェニルアクリレート; (2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -ベンジルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -ベンジルアクリレート; (2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -エトキシアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -エトキシアクリレート; (2, 2, 2-トリフルオロエチ

ル) α -2-メトキシエチルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -2-メトキシエチルアクリレート; (2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -シクロヘキシルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -シクロヘキシルアクリレート; (2, 2, 2-トリフルオロエチル) α -シアノアクリレート、(パーフルオロエチルメチル) α -シアノアクリレート等を挙げることができる。これらのフルオロアルキル基含有単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0022】本発明において、フルオロアルキル基含有単量体としては、フルオロアルキル基の炭素数が1~20であるフルオロアルキル(メタ)アクリレート類が好ましく、なかでもパーフルオロアルキル(メタ)アクリレートおよびパーフルオロアルキル基がメチレン基あるいはエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類が特に好ましい。

【0023】共重合体(イ-1)において、スルホン酸基含有単量体とフルオロアルキル基含有単量体との共重合割合は、両単量体の合計量に基づいて、スルホン酸基含有単量体が、通常、1~99重量%、好ましくは3~50重量%、特に好ましくは5~30重量%であり、またフルオロアルキル基含有単量体が、通常、99~1重量%、好ましくは97~50重量%、特に好ましくは95~70重量%である。この場合、スルホン酸基含有単量体の使用量が1重量%未満でフルオロアルキル基含有単量体が99重量%を超えると、塩基遮断性反射防止膜の水または現像液に対する溶解性が低下し、パターン形状や現像性が低下する傾向があり、また、スルホン酸基含有単量体の使用量が99重量%を超えフルオロアルキル基含有単量体が1重量%未満では、反射防止膜としての定在波効果の低減が不十分となったり、成膜性が低下する傾向がある。

【0024】本発明においては、スルホン酸基含有単量体およびフルオロアルキル基含有単量体と、これらの単量体と共重合可能な他の共単量体とを共重合させることができる。この場合の他の共単量体の使用量は、全単量体に基づいて、通常、50重量%以下、好ましくは40重量%以下である。

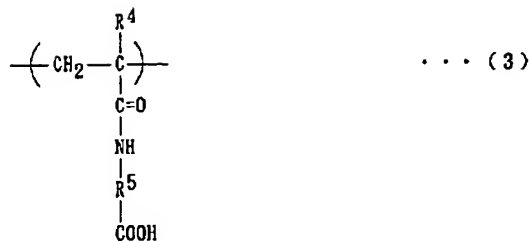
【0025】このような他の共単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、アトロパ酸、3-アセチルオキシ(メタ)アクリル酸、3-ベンゾイルオキシ(メタ)アクリル酸、 α -メトキシアクリル酸、3-シクロヘキシル(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸系化合物; メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート系化合物や、クロトン酸メチル、ケイ皮酸メチル等の不飽和モノカルボン酸エ

ステル系化合物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸系化合物；前記不飽和ポリカルボン酸のモノーまたはジメチルエステル、モノーまたはジエチルエステル、モノーまたはジ-n-プロピルエステル等のモノーまたはジエステル系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル等の不飽和アルコールエステル系化合物；(メタ)アクリロニトリル、 α -メチルアクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -トリフルオロメチルアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル系化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の前記以外の芳香族モノビニル系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のハロゲン化オレフィン系化合物；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ビペリレン、2, 3-ジメチルブタジエン、メチルペンタジエン、シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンノルボルネン、ジビニルベンゼン、ジメチルビニルスチリルシラン等のジエン系化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル等の不飽和エーテル系化合物；グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジリエーテル等のエポキシ基含有不飽和化合物；2-クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリル、クロロメチルスチレン等の前記以外のハロゲン含有不飽和化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-プロペニルアルコール、2-メチル-2-プロペニルアルコール等の水酸基含有不飽和化合物；(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド、ケイ皮酸アミド等の前記以外のアミド基含有不飽和化合物；

【0026】2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸や、下記式(3)で表されるカルボキシル基含有アクリルアミド系化合物等の前記以外のカルボキシル基含有不飽和化合物等を挙げることができる。

【0027】

【化3】



【0028】〔式(3)において、 R^4 は水素原子または有機基を示し、 R^5 は2価の有機基を示す。〕 R^4 の有機基としては、例えば前記式(1)における R^1 と同様の炭素数1~12の有機基を挙げることができ、また R^5 の2価の有機基としては、例えば前記式(1)における R^2 と同様の炭素数1~12の2価の有機基を挙げることができる。

【0029】前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物の具体例としては、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -カルボキシアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -カルボキシメチルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -メトキシカルボニルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -アセチルオキシアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -フェニルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -ベンジルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -メトキシアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -(2-メトキシエチル)アクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -シクロヘキシルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- α -シアノアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸等を挙げることができる。これらの他の共単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、他の共単量体としては、前記アルキル(メタ)アクリレート系化合物、特にメチル(メタ)アクリレートおよびエチル(メタ)アクリレート；並びに前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物、特に2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸が好ましい。

【0030】共重合体(イ-1)を製造するための共重合は、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等の適宜の方法により、塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合、溶液重合、沈澱重合等の種々の重合形態で製造することができる。これらの共重合に際して、各単量体、重合開始剤等の反応成分は、一度に全量を、または分割してあるいは連続的に添加することができる。また、共重合体(イ-1)は、場合により、適当な前駆共重合体の化学的後処理によって製造することもできる。

【0031】次に、共重合体塩(イ-2)は、共重合体

(イ-1) のスルホン酸基の少なくとも一部が中和されたものである。共重合体塩 (イ-2) は、例えば (i) 共重合体 (イ-1) 中のスルホン酸基含有単量体のスルホン酸基の少なくとも一部を、アルカリ性化合物で中和する方法、(ii) 予めスルホン酸基含有単量体のスルホン酸基の少なくとも一部をアルカリ性化合物で中和したのち、フルオロアルキル基含有単量体と、場合により他の共単量体とともに、例えば共重合体 (イ-1) を製造する場合と同様にして共重合する方法等により製造することができる。前記 (i) の方法においては、スルホン酸基含有単量体のスルホン酸基以外の酸性基が存在する場合は、該酸性基も中和されてもよい。さらに前記 (ii) の方法において、スルホン酸基含有単量体とフルオロアルキル基含有単量体との共重合割合は、共重合体 (イ-1) の場合と同様であり、また、場合により使用される他の共単量体も酸性基を有する場合、該酸性基の少なくとも一部を中和しておくこともできる。本発明において、共重合体塩 (イ-2) は、前記 (i) の方法により、例えば共重合体 (イ-1) をアルカリ性化合物の水溶液中に添加、混合して製造することが好ましい。

【0032】本発明においては、共重合体塩 (イ-2) を製造する際に使用されるアルカリ性化合物として、アンモニアおよび/または有機アミンを用いることが好ましい。前記有機アミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、エタノールアミン、アミノメチルプロパノール、2-ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ピロール、ピロリジン、オキサゾール、ピリジン、ピペリジン、モルホリン等の第一級〜第三級の1価アミン類；およびエチレンジアミン、ジエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレントリアミン、イミダゾール、イミダゾリジン、オキサゾール、ピラジン、ピペラジン、s-トリアジン等の第一級〜第三級の多価アミン類を挙げることができる。これらの有機アミンのうち、1価または多価の第三級有機アミンが好ましい。前記有機アミンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、アルカリ性化合物としては、特にアンモニアおよび1価の第三級有機アミンが好ましい。本発明における共重合体塩 (イ-2) の中和度は、そのスルホン酸基含有単量体のスルホン酸基について、通常、5〜100モル%、好ましくは30〜90モル%である。

【0033】共重合体 (イ-1) および共重合体塩 (イ-2) は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等の種々の構造をとることができる。ブロック共重合体の場合、スルホン酸基含有単量体とフルオロ

アルキル基含有単量体とは、同一重合体ブロック中に共存しても、また異なる重合体ブロック中に存在してもよく、さらにグラフト共重合体の場合は、スルホン酸基含有単量体とフルオロアルキル基含有単量体との両者が幹重合体および/または枝重合体中に共存することができ、また幹重合体または枝重合体のいずれかがスルホン酸基含有単量体のみから構成されていてもよい。

【0034】本発明において、好ましい共重合体 (イ-1) あるいは共重合体塩 (イ-2) は、(a) 2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、フルオロアルキル基の炭素数が1〜20であるフルオロアルキル (メタ) アクリレート類との共重合体 (塩)；並びに (b) 2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、フルオロアルキル基の炭素数が1〜20であるフルオロアルキル (メタ) アクリレート類と、他の共単量体としての前記アルキル (メタ) アクリレート系化合物および/または前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物との共重合体 (塩) である。

【0035】前記 (a) あるいは (b) の共重合体 (塩) のうち、特に好ましい共重合体 (塩) は、(c) 2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル (メタ) アクリレートおよびパーフルオロアルキル基がメチレン基あるいはエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル (メタ) アクリレート類との共重合体 (塩)；並びに (d) 2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル (メタ) アクリレートおよびパーフルオロアルキル基がメチレン基あるいはエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル (メタ) アクリレート類との共重合体 (塩)；並びに (e) 2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル基がエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル (メタ) アクリレート類との共重合体 (塩)；および (f) 2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロ

アルキル(メタ)アクリレート類およびパーフルオロアルキル基がメチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類の混合物との共重合体(塩);(c-5)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート類およびパーフルオロアルキル基がエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類の混合物との共重合体(塩);(c-6)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル基がメチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類およびパーフルオロアルキル基がエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類の混合物との共重合体(塩);並びに(c-7)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート類、パーフルオロアルキル基がメチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類およびパーフルオロアルキル基がエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類の混合物との共重合体(塩)であり、

【0036】また、前記(d)の群の共重合体(塩)は、(d-1)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート類と、前記アルキル(メタ)アクリレート系化合物および/または前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物との共重合体(塩);(d-2)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル基がメチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類と、前記アルキル(メタ)アクリレート系化合物および/または前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物との共重合体(塩);(d-3)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル基がエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類と、前記アルキル(メタ)アクリレート系化合物および/または前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物との共重合体(塩);(d-4)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート類およびパーフルオロアルキル基がメチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類の混合物と、前記アルキル(メタ)アクリレート系化合物および/または前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物との共重合体(塩);(d-5)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート類およびパーフルオ

ロアルキル基がエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類の混合物と、前記アルキル(メタ)アクリレート系化合物および/または前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物との共重合体(塩);(d-6)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル基がメチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類およびパーフルオロアルキル基がエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類の混合物と、前記アルキル(メタ)アクリレート系化合物および/または前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物との共重合体(塩);並びに(d-7)2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート類、パーフルオロアルキル基がメチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類およびパーフルオロアルキル基がエチレン基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類の混合物と、前記アルキル(メタ)アクリレート系化合物および/または前記カルボキシル基含有アクリルアミド系化合物との共重合体(塩)である。

【0037】共重合体(イ-1)および共重合体塩(イ-2)は、炭素-炭素不飽和結合が存在する場合、水素添加して使用することもできる。この場合の水素添加率は、通常、90%以下であり、好ましくは70%以下、特に好ましくは50%以下である。

【0038】共重合体(イ-1)および共重合体塩(イ-2)のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、1,000~1,000,000であり、好ましくは1,500~500,000、特に好ましくは2,000~100,000である。共重合体(イ-1)および共重合体塩(イ-2)のMwが1,000未満では、塩基遮断性反射防止膜を形成する際の塗布性、成膜性等が低下する傾向を示し、また1,000,000を超えると、水または現像液に対する溶解性、塗布性等が低下する傾向を示す。本発明において、共重合体(イ-1)および共重合体塩(イ-2)はそれぞれ、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0039】フルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)およびフルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)

次に、本発明の塩基遮断性反射防止膜を構成するフルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)およびフルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)は、炭素数が5~15のフルオロアルキル基を有するものである。該フルオロアルキル基は、ハイドロフルオロアルキル基でも、パーフルオロアルキル基でもよく、また直鎖でも分岐鎖でもよい。前記フルオロアルキル基としては、例えば式(2)のR1につ

いて例示した炭素数5~15のフルオロアルキル基のほか、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロベンチル基; 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル基; 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-テトラデカフルオロヘプチル基; 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクチル基; 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-オクタデカフルオロノニル基; 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-エイコサフルオロデシル基; 2- (パーフルオロノニル) エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-エイコサフルオロウンデシル基、パーフルオロデシルメチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ドコサフルオロウンデシル基、パーフルオロウンデシル基; 2- (パーフルオロデシル) エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12-ドコサフルオロドデシル基、パーフルオロウンデシルメチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12-テトラコサフルオロドデシル基、パーフルオロドデシル基; 2- (パーフルオロウンデシル) エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13-テトラコサフルオロトリデシル基、パーフルオロドデシルメチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13-ヘキサコサフルオロトリデシル基、パーフルオロトリデシル基; 2- (パーフルオロドデシル) エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14-ヘキサコサフルオロテトラデシル基、パーフルオロトリデシルメチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14-オクタコサフルオロテトラデシル基、パーフルオロテトラデシル基; 2- (パーフルオロトリデシル) エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15-オクタコサフルオロペンタデシル基、パーフルオロテトラデシルメチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15

ートリアコンタフルオロペンタデシル基、パーフルオロペンタデシル基等を挙げることができる。

【0040】このようなフルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)の具体例としては、2- (パーフルオロプロピル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロペンタンスルホン酸、パーフルオロペンタンスルホン酸; 2- (パーフルオロブチル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸; 2- (パーフルオロベンチル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-テトラデカフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸; 2- (パーフルオロヘキシル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸; 2- (パーフルオロヘプチル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-オクタデカフルオロノナンスルホン酸、パーフルオロノナンスルホン酸; 2- (パーフルオロオクチル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-エイコサフルオロデカンスルホン酸、パーフルオロデカンスルホン酸; 2- (パーフルオロノニル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ドコサフルオロウンデカンスルホン酸、パーフルオロウンデカンスルホン酸; 2- (パーフルオロデシル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12-テトラコサフルオロドデカンスルホン酸、パーフルオロドデカンスルホン酸; 2- (パーフルオロウンデシル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13-ヘキサコサフルオロトリデカンスルホン酸、パーフルオロトリデカンスルホン酸; 2- (パーフルオロドデシル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14-オクタコサフルオロテトラデカンスルホン酸、パーフルオロテトラデカンスルホン酸; 2- (パーフルオロトリデシル) エタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15-ートリアコンタフルオロペンタデカンスルホン酸、パーフルオロペンタデカンスルホン酸等を挙げることができる。

【0041】また、フルオロアルキルカルボン酸（ロ-2）の具体例としては、2-（パーフルオロプロピル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカフルオロペンタンカルボン酸、パーフルオロペンタンカルボン酸；2-（パーフルオロブチル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキサンカルボン酸、パーフルオロヘキサンカルボン酸；2-（パーフルオロペンチル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-テトラデカフルオロヘプタンカルボン酸、パーフルオロヘプタンカルボン酸；2-（パーフルオロヘキシル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサデカフルオロオクタンカルボン酸、パーフルオロオクタンカルボン酸；2-（パーフルオロヘプチル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-オクタデカフルオロノナンカルボン酸、パーフルオロノナンカルボン酸；2-（パーフルオロオクチル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-エイコサフルオロデカンカルボン酸、パーフルオロデカンカルボン酸；2-（パーフルオロノニル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-ドコサフルオロウンデカンカルボン酸、パーフルオロウンデカンカルボン酸；2-（パーフルオロデシル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12-テトラコサフルオロドデカンカルボン酸、パーフルオロドデカンカルボン酸；2-（パーフルオロウンデシル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13-ヘキサコサフルオロトリデカンカルボン酸、パーフルオロトリデカンカルボン酸；2-（パーフルオロドデシル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14-オクタコサフルオロテトラデカンカルボン酸、パーフルオロテトラデカンカルボン酸；2-（パーフルオロトリデシル）エタンカルボン酸、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 15, 15-トリアコンタフルオロペンタデカンカルボン酸、パーフルオロペンタデカンカルボン酸等を挙げることができる。

【0042】これらのフルオロアルキルスルホン酸（ロ-1）およびフルオロアルキルカルボン酸（ロ-2）は、単

独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、フルオロアルキルスルホン酸（ロ-1）およびフルオロアルキルカルボン酸（ロ-2）としては、フルオロアルキル基の炭素数が6～14である化合物が好ましく、特にフルオロアルキル基の炭素数が7～12である化合物が好ましい。

【0043】本発明において、フルオロアルキルスルホン酸（ロ-1）および/またはフルオロアルキルカルボン酸（ロ-2）の配合量は、共重合体（イ-1）と共重合体塩（イ-2）との合計100重量部当たり、通常、1～100重量部、好ましくは5～80重量部、特に好ましくは10～70重量部である。フルオロアルキルスルホン酸（ロ-1）および/またはフルオロアルキルカルボン酸（ロ-2）の配合量が1重量部未満では、塩基遮断性反射防止膜の定在波効果の低減効果、塗布性等が低下する傾向を示し、また100重量部を超えると、共重合体（イ-1）および/または共重合体塩（イ-2）に対してフルオロアルキルスルホン酸（ロ-1）および/またはフルオロアルキルカルボン酸（ロ-2）を配合した組成物の保存安定性が低下する傾向を示す。

【0044】各種添加剤

本発明の塩基遮断性反射防止膜は、前述した共重合体（イ-1）および/または共重合体塩（イ-2）とフルオロアルキルスルホン酸（ロ-1）および/またはフルオロアルキルカルボン酸（ロ-2）とを必須の構成成分として含有する材料（以下、「反射防止膜材料」という。）から形成されるが、該反射防止膜材料には、本発明の所期の効果を損なわない限り、各種添加剤を配合することができる。前記添加剤としては、例えば他の水溶性重合体やアルカリ可溶性重合体、界面活性剤、酸発生剤等を挙げることができる。

—他の水溶性重合体およびアルカリ可溶性樹脂—

他の水溶性重合体やアルカリ可溶性重合体としては、例えばポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリヒドロキシスチレンまたはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体またはその加水分解物、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カルボキシル基含有（メタ）アクリル系樹脂等を挙げることができる。これらの他の水溶性重合体あるいはアルカリ可溶性重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記他の水溶性重合体および/またはアルカリ可溶性重合体の配合量は、共重合体（イ-1）と共重合体塩（イ-2）との合計100重量部当たり、通常、200重量部以下、好ましくは100重量部以下である。

—界面活性剤—

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、濡れ性、現像性等を改良する作用を有するものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリ

ルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、市販品として、KP341（商品名、信越化学工業製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（商品名、共栄社油脂化学工業製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352、同EF204（商品名、トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、同F173（商品名、大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、同FC431（商品名、住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（商品名、旭硝子製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記界面活性剤の配合量は、反射防止膜材料中の重合体成分の合計100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは70重量部以下、特に好ましくは0.1~50重量部である。

【0045】-酸発生剤-

酸発生剤は、レジストのパターン形状、解像度、現像性等を改善する作用を有するものである。このような酸発生剤としては、例えば下記の①オニウム塩、②ハロアルキル基含有化合物、③o-キノンジアジド化合物、④ニトロベンジル化合物、⑤スルホン酸エステル化合物、⑥スルホン化合物等を挙げることができる。

【0046】①オニウム塩

下記式(4)、(5)または(6)で表される化合物。

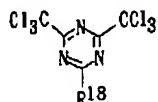
【化4】



【化5】



*



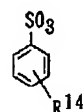
〔式(7)において、R18はトリクロロメチル基、フェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基またはメトキ

* 【化6】



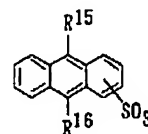
〔式(4)~(6)において、R6、R7、R8、R9、R10、R11、R12およびR13は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基またはアルコキシ基を示し、X1、X2およびX3はSbF6、AsF6、PF6、BF4、CF3CO2、ClO4、CF3SO3、

【化7】



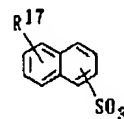
(ここで、R14は水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基もしくはアルコキシ基である。)、

【化8】



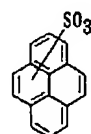
(ここで、R15およびR16は相互に同一でも異なってもよく、アルコキシ基である。)、

【化9】



(ここで、R17は水素原子、アミノ基、アニリノ基、アルキル基もしくはアルコキシ基である。)または

【化10】



を示す。]

40 【0047】②ハロアルキル基含有化合物
下記式(7)または(8)で表される化合物。

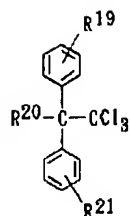
【化11】

... (7)

シナフチル基を示す。]

【化12】

23



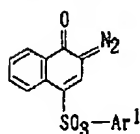
... (8)

〔式 (8) において、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基または水酸基を示す。〕

【0048】③オーキノンジアジド化合物

下記式 (9) または (10) で表される化合物。

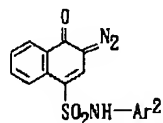
〔化13〕



... (9)

〔式 (9) において、 Ar^1 は

〔化14〕



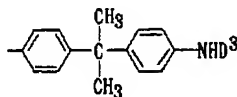
*

... (10)

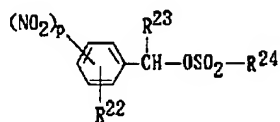
〔式 (10) において、 Ar^2 は

〔化14〕 または

〔化17〕



※



... (11)

〔式 (11) において、 p は1~3の整数であり、 R^{22} はアルキル基を示し、 R^{23} は水素原子またはアルキル基を示し、 R^{24} は

〔化19〕



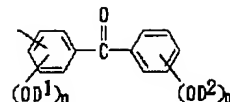
(ここで、 R^{25} は水素原子もしくはアルキル基である。)、

〔化20〕

* または

〔化15〕

10



(ここで、 D^1 および D^2 は相互に同一でも異なってもよく、水素原子もしくは1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基であり、 n および m は各々0~3の整数(但し、 n および m が同時に0となることはない。)であり、複数存在する D^1 あるいは D^2 はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。)を示す。]

20

〔化16〕

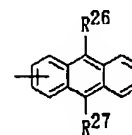
※ (ここで、 D^3 は水素原子もしくは1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基である。)を示す。]

30

【0049】④ニトロベンジル化合物

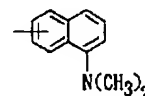
下記式 (11) で表される化合物。

〔化18〕



(ここで、 R^{26} および R^{27} は相互に同一でも異なってもよく、アルコキシ基である。) または

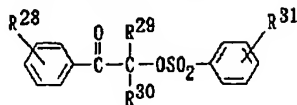
〔化21〕



を示す。]

【0050】⑤スルホン酸エステル化合物

下記式(12)、(13)、(14)または(15)で*

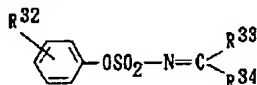


... (12)

〔式(12)において、R²⁸ およびR³¹ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子またはアルキル基を示し、R²⁹ およびR³⁰ は相互に同一でも異なってもよく、水素

※原子、アルキル基またはアリール基を示す。]

〔化23〕

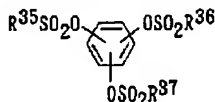


... (13)

〔式(13)において、R³² は水素原子またはアルキル基を示し、R³³ およびR³⁴ は相互に同一でも異なってもよく、アルキル基もしくはアリール基を示すか、または★

★相互に結合して形成した環の構成単位を示す。]

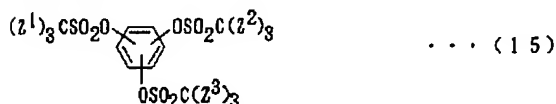
〔化24〕



... (14)

〔式(14)において、R³⁵、R³⁶ およびR³⁷ は相互に同一でも異なってもよく、メチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、フェニル基、トリル基、シアノフェニル基、トリクロロフェニル基またはトリフルオロメチルフェニル基を示す。]

〔化25〕



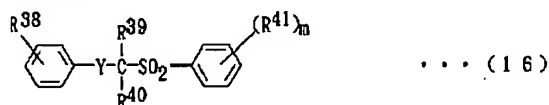
... (15)

〔式(15)において、Z¹、Z² およびZ³ は相互に同一でも異なってもよく、フッ素原子、塩素原子、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、各3個存在するZ¹、Z² あるいはZ³ はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。]

【0051】⑥スルホン化合物

下記式(16)で表される化合物。

〔化26〕



... (16)

〔式(16)において、Y は-CO-基または-SO₂-基を示し、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰ およびR⁴¹ は相互に同一でも異なってもよく、ハロゲン原子またはアルキル基を示し、m は0~3の整数であり、複数存在するR⁴¹ は相互に同一でも異なってもよい。] これらの酸発生剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明において、特に好ましい酸発生剤は、①オニウム塩である。前記酸発生剤の配合量は、反射防止膜材料中の重合

体成分の合計100重量部に対して、通常、20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。酸発生剤の使用量が20重量部を超えると、現像性が低下する傾向を示す。

—その他の添加剤—

また、前記以外の添加剤として、吸光剤、保存安定剤、消泡剤、接着助剤、防腐剤、染料等を挙げることができる。

【0052】反射防止膜材料の組成例

30 以上、詳細に説明したように、本発明の塩基遮断性反射防止膜は、共重合体(イ-1)および/または共重合体塩(イ-2)とフルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)および/またはフルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)とを必須の構成成分として含有し、必要に応じて前述した各種添加剤を配合してなる反射防止膜材料を用いて形成されるものであるが、ここで、該反射防止膜材料における好ましい組成をより具体的に示すと、(e)前記(a)の共重合体(イ-1)および/または共重合体塩(イ-2)と、フルオロアルキル基の炭素数が6~14である、フルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)および/またはフルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)とを含有する反射防止膜材料；並びに(f)前記(b)の共重合体(イ-1)および/または共重合体塩(イ-2)と、フルオロアルキル基の炭素数が6~14である、フルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)および/またはフルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)とを含有する反射防止膜材料を挙げることができ、さらに好ましい組合せは、(g)前記(c)の共重合体(イ-1)および/または共重合体塩(イ-2)と、フルオロアルキル基の炭素数が6~14である、フルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)および/またはフルオロ

ルキルカルボン酸(ロ-2)とを含有する反射防止膜材料;並びに(h)前記(d)の共重合体(イ-1)および/または共重合体塩(イ-2)と、フルオロアルキル基の炭素数が6~14である、フルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)および/またはフルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)とを含有する反射防止膜材料であり、特に好ましい組合せは、(1)前記(c)の共重合体(イ-1)および/または共重合体塩(イ-2)と、フルオロアルキル基の炭素数が7~12である、フルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)および/またはフルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)とを含有する反射防止膜材料;並びに(j)前記(d)の共重合体(イ-1)および/または共重合体塩(イ-2)と、フルオロアルキル基の炭素数が7~12である、フルオロアルキルスルホン酸(ロ-1)および/またはフルオロアルキルカルボン酸(ロ-2)とを含有する反射防止膜材料である。

【0053】溶剤

本発明において、前述した反射防止膜材料から塩基遮断性反射防止膜を形成する際には、該反射防止膜材料の所定量を、例えば2~10重量%の固形分濃度で溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって溶液を調製し、この溶液を回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布方法によりレジスト被膜上に塗布する。反射防止膜材料の溶液の調製に使用される溶剤としては、反射防止膜材料を溶解する溶剤、例えば水や、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類のほか、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸エチル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等を使用することができ

る。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。前記溶剤のうちでは、水および/またはアルコール類を10重量%以上含有するものが好ましい。

【0054】レジストパターンの形成方法

次に、本発明のレジストパターンの形成方法は、基板上にレジストを塗布してレジスト被膜を形成し、該レジスト被膜上に本発明の塩基遮断性反射防止膜を形成したのち、所定パターン形状に露光し、次いで現像することからなる。本発明のレジストパターンの形成方法に使用されるレジストとしては、例えばキノンジアジド化合物を含有するノボラック系レジストの如きポジ型レジストや、特にポジ型またはネガ型の化学増幅型レジスト等を挙げることができる。このようなレジストからレジスト被膜を形成する際には、レジストを適当な溶剤中に、例えば5~50重量%の固形分濃度で溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過して溶液を調製し、このレジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布方法により、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等の基板の上に塗布し、通常、予備焼成して、溶剤を揮発することによりレジスト被膜を形成する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できることは言うまでもない。前記レジスト溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば前記反射防止膜材料溶液の溶剤と同様のものを挙げることができる。次いで、前述したようにして、反射防止膜材料溶液を前記レジスト被膜上に塗布し、通常、再度焼成することにより、本発明の塩基遮断性反射防止膜を形成する。この場合、塩基遮断性反射防止膜の厚さが $\lambda/4m$ (λ は放射線の波長、 m は塩基遮断性反射防止膜の屈折率)の奇数倍に近いほど、レジスト被膜の上側界面における反射抑制効果が大きくなる。なお、本発明においては、レジスト溶液塗布後の予備焼成および反射防止膜材料溶液塗布後の焼成のいずれかの処理は、工程簡略化のため省略してもよい。その後、所定のパターン形状となるように部分的に露光する。この際に用いられる放射線としては、使用されるレジストあるいはレジストと塩基遮断性反射防止膜との組合せに応じて、例えば可視光線;g線、i線等の紫外線;ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線;シンクロトロン放射線等のX線;電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を選択使用する。この場合、レジストの解像度、パターン形状、現像性等を向上させるために、露光後焼成を行なうことが好ましい。露光後焼成の温度は、使用されるレジストに応じて適宜調節されるが、通常、50~200°C程度である。その後、レジスト被膜を現像液で現像し、洗浄して、所望のレジストパターンを形成する。この場合、本発明の塩基遮断性反射防止膜は別途剥離工程に付する必要はなく、現像中にあるいは現像後の洗浄中に容易に除去されるものであり、この点が本発明の重要な特徴の1つである。

【0055】本発明のレジストパターンの形成方法に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -5-ノネン等のアルカリ性化合物を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤を適量添加することもできる。前記アルカリ性水溶液を用いて現像した場合は、通常、現像後水洗する。以上、本発明の塩基遮断性反射防止膜を構成する各成分とこれらの成分相互の関係、並びに本発明のレジストパターンの形成方法について詳細に説明したが、本発明は、その要旨を越えない限り、前記以外にも種々の変法を採用することができるものである。

【0056】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。ここで、部および％は重量に基づく。各実施例および比較例で使用したレジストの種類は、下記のとおりである。

レジストの種類

レジストA：水酸基の10％を α -ブトキシカルボニル化した m -クレゾールノボラック樹脂（ $M_w=7,000$ ）100重量部、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと1, 2-ナフトキノンジアドー4-スルホン酸クロリド4モルとの縮合物（酸発生剤）5重量部および乳酸エチル300重量部を均一に混合したのち、孔径0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過した溶液からなる化学増幅型ポジ型レジスト。

レジストB：水酸基の50％を α -ブトキシカルボニル化したポリヒドロキシステレン（ $M_w=10,000$ ）100重量部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（酸発生剤）2重量部およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート300重量部を均一に混合したのち、孔径0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過した溶液からなる化学増幅型ポジ型レジスト。レジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価は、下記の要領で行った。

レジストパターンの形成

直径6インチのシリコンウエハー上に、レジストAまたはレジストBを回転塗布したのち、90℃のホットプレート上で2分間予備焼成して、厚さ1 μ mのレジスト被

膜を形成した。その後、該レジスト被膜上に、各反射防止膜材料の水溶液を、レジストAの場合は反射防止膜の膜厚が60～70nmの範囲、レジストBの場合は反射防止膜の膜厚が35～50nmの範囲となるように回転塗布した。次いで、縮小投影露光機として、レジストAの場合は（株）ニコン製ステッパーNSR150516A（開口数=0.45、波長=365nm）を使用し、レジストBの場合は（株）ニコン製ステッパーNSR1505EX（開口数=0.42、波長=248nm）を使用して、所定時間露光を行った。露光後直ちに、110℃のホットプレート上で1分間露光後焼成を行ったのち、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量％水溶液を用いて、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

【0057】反射防止膜の性能評価

解像度：解像された最小のレジストパターンの寸法を走査型電子顕微鏡で測定して、解像度とした。

現像性：反射防止膜あるいはレジスト被膜の残渣によるスカムや現像残りの程度を走査型電子顕微鏡で調べ、スカムや現像残りが認められない場合を、現像性が良好とし、スカムや現像残りが認められる場合を、現像性が不良とした。

パターン形状および塩基遮断性：レジストパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で観察して、図1に示す基準に基づいて評価した。特に図1のFのように、パターン上部に庇が認められる場合には、雰囲気中の塩基性物質に対する遮断効果がないとした。

定在波効果：直径6インチのシリコンウエハー上に、膜厚が1.00～1.15 μ mの範囲で0.01 μ mづつ異なるようにレジスト被膜を形成したのち、前述したようにして反射防止膜を形成し、次いで前記縮小投影露光機を用いて、各ウエハーに対して露光量を変えて露光を行い、その後、前述したようにして露光後焼成、現像を行い、レジストパターンを形成した。このようにして得られた各ウエハーを光学顕微鏡で観察し、100 μ m幅のスペース部に残膜が無くなる最小露光量を求め、その値をそれぞれの膜厚における感度とした。そして、求めた感度の最大値を E_{max} 、最小値を E_{min} とし、下式のS値（膜厚変化に伴う感度の変動、即ち寸法変動）を定在波効果の指標とし、Sが10より小さいときを定在波効果が小とし、Sが10～25のときを定在波効果が中とし、Sが25より大きいときを定在波効果が大とした。

$$S = (E_{max} - E_{min}) \times 100 / E_{max}$$

塗布性：前述したようにして直径6インチのシリコンウエハー上にレジスト被膜を形成したのち、反射防止膜材料を目標膜厚となるように塗布し、次いで、エリブソメーターを用いて、反射防止膜の膜厚を、ウエハー直径に沿って1cmおきに計14点測定した。このとき、反射防止膜の膜厚の最大値を T_{max} 、最小値を T_{min} 、平均

膜厚を T_{ave} として、下式の R 値を塗布性の指標とし、 R が7以下の場合を塗布性が良好であるとし、 R が7より大きい場合を塗布性が不良であるとした。

$$R = (T_{max} - T_{min}) \times 100 / T_{ave}$$

【0058】各実施例で使用した塩基遮断性反射防止膜を構成する共重合体(イ-1)および共重合体塩(イ-2)は、下記合成例に従って製造した。なお、各比較例で使用した反射防止膜を構成する重合体は、各表に示す。

共重合体(イ-1)および共重合体塩(イ-2)の評価

共重合体(イ-1)および共重合体塩(イ-2)の M_w 、並びにスルホン基含有単量体、フルオロアルキル基含有単量体および他の共単量体の共重合割合は、下記のようにして評価した。

M_w : 東ソー(株)製GPCカラム(G2000H_{RL}: 2本、G3000H_{RL}: 1本、G4000H_{RL}: 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とする、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

共重合割合: 1H -NMRおよび ^{13}C -NMRによる吸収スペクトルの各単量体の側鎖基に由来するピークの面積比により決定した。

【0059】合成例1

攪拌機、温度計、ヒーター、単量体添加用ポンプおよび窒素ガス導入装置を備えたステンレス製オートクレーブに、ブチルセロソルブ140部を仕込み、気相部を15分間窒素置換したのち、内温を80℃に昇温した。次いで、内温を80℃に保ちながら、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10部、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート50部、メチルメタクリレート40部および過酸化ベンゾイル2部からなる混合物を、3時間かけて連続的に添加した。添加終了後、85~95℃でさらに2時間反応させたのち、25℃に冷却した。次いで、真空乾燥して溶剤を除去し、共重合体(イ-1)を得た。該共重合体の M_w は 3.0×10^4 であり、また2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート/メチルメタクリレートの共重合割合は10/51/39(%)であった。この共重合体(イ-1)を「共重合体(A)」とする。

【0060】合成例2

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコに、メタノール170部を仕込み、15分間窒素ガスをバブリングしたのち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10部、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート60部、エチルアクリレート30部および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4部を添加して、内温を60℃に昇温した。1時間後、内温を80℃に昇温して、さらに4時間反応させたのち、25℃に冷却した。次いで、真空乾燥して溶剤を除去し、共

重合体(イ-1)を得た。該共重合体の M_w は 1.5×10^4 であり、また2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート/エチルアクリレートの共重合割合は10/59/31(%)であった。この共重合体(イ-1)を「共重合体(B)」とする。

【0061】合成例3

合成例2と同様のセパラブルフラスコに、メタノール170部を仕込み、15分間窒素ガスをバブリングしたのち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸20部、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート80部および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4部を添加して、内温を60℃に昇温した。1時間後、内温を80℃に昇温して、さらに4時間反応させたのち、25℃に冷却した。次いで、真空乾燥して溶剤を除去し、共重合体(イ-1)を得た。該共重合体の M_w は 0.5×10^4 であり、また2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレートの共重合割合は20/80(%)であった。この共重合体(イ-1)を「共重合体(C)」とする。

【0062】合成例4

合成例1と同様のオートクレーブに、ブチルセロソルブ140部を仕込み、気相部を15分間窒素置換したのち、内温を80℃に昇温した。次いで、内温を80℃に保って、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸20部、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート60部、メチルメタクリレート20部および過酸化ベンゾイル2部からなる混合物を、3時間かけて連続的に添加した。添加終了後、85~95℃でさらに2時間反応させたのち、25℃に冷却した。次いで、真空乾燥して溶剤を除去し、共重合体(イ-1)を得た。該共重合体の M_w は 4.8×10^4 であり、また2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート/メチルメタクリレートの共重合割合は21/60/19(%)であった。得られた共重合体(イ-1)を、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の仕込み量と等モルのアンモニアを含有する水溶液中に溶解して、固形分10%の共重合体塩(イ-2)溶液を得た。この共重合体塩(イ-2)を「共重合体(D)」とする。

【0063】合成例5

合成例2と同様のセパラブルフラスコに、メタノール170部を仕込み、15分間窒素ガスをバブリングしたのち、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10部、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート50部、メチルメタクリレート40部および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4部を添加して、内温を60℃に昇温した。1時間後、内温を70℃に昇温

してさらに5時間反応させたのち、25℃に冷却した。次いで、真空乾燥して溶剤を除去し、共重合体(イ-1)を得た。該共重合体のMwは 3.8×10^4 であり、また2-メタクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート/2-メチルメタクリレートの共重合割合は10/50/40(%)であった。得られた共重合体(イ-1)を、2-メタクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の仕込み量と等モルのアンモニアを含有する水溶液中に溶解して、固形分10%の共重合体塩(イ-2)溶液を得た。この共重合体塩(イ-2)を「共重合体(E)」とする。

【0064】合成例6

重合溶媒をt-ブタノール150部とメタノール20部との混合物とし、仕込み単量体を、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10部、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート55部および2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート35部とした以外は、合成例5と同様にして、共重合体(イ-1)を得た。該共重合体のMwは 9.9×10^4 であり、また2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート/2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレートの共重合割合は10/55/35(%)であった。この共重合体(イ-1)を「共重合体(F)」とする。

【0065】合成例7

重合溶媒をt-ブタノール170部とし、仕込み単量体を、2-メタクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5部、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート65部および2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート30部とした以外は、合成例5と同様にして、共重合体(イ-1)を得た。該共重合体のMwは 7.9×10^4 であり、また2-メタクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート/2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレートの共重合割合は5/66/29(%)であった。得られた共重合体(イ-1)を、2-メタクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の仕込み量の1/2モルのトリエタノールアミンを含有する水溶液中に溶解して、固形分10%の共重合体塩(イ-2)溶液を得た。この共重合体塩(イ-2)を「共重合体(G)」とする。

【0066】合成例8

重合溶媒をt-ブタノール170部とし、仕込み単量体を、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10部、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート70部および2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート20部とした以外は、合成例5と同様にして、

共重合体(イ-1)を得た。該共重合体のMwは 9.0×10^4 であり、また2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート/2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレートの共重合割合は10/70/20(%)であった。得られた共重合体(イ-1)を、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の仕込み量の1/2モルのトリエタノールアミンを含有する水溶液中に溶解して、固形分10%の共重合体塩(イ-2)溶液を得た。この共重合体塩(イ-2)を「共重合体(H)」とする。

【0067】合成例9

重合溶媒をt-ブタノール170部とし、仕込み単量体を、2-メタクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸20部、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート40部および2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート40部とした以外は、合成例5と同様にして、共重合体(イ-1)を得た。該共重合体のMwは 9.5×10^4 であり、また2-メタクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート/2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレートの共重合割合は20/39/41(%)であった。得られた共重合体(イ-1)を、2-メタクリアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の仕込み量の1/2モルのトリエタノールアミンを含有する水溶液中に溶解して、固形分10%の共重合体塩(イ-2)溶液を得た。この共重合体塩(イ-2)を「共重合体(I)」とする。

【0068】実施例1~18

合成例1~9で得た共重合体(A)~(I)各100部およびパーフルオロオクタンスルホン酸50部を水と均一に混合して、固形分濃度4%または5%の水溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、反射防止膜材料(A)~(I)の水溶液を調製した。この水溶液を用いて反射防止膜(A)~(I)を形成し、前述したようにして、レジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価を行った。評価結果を表1および表2に示す。

【0069】比較例1~5

前記反射防止膜材料(A)~(I)の代わりに、表1および表2に示す反射防止膜材料を使用した以外は、前記実施例と同様にして反射防止膜を形成し、レジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価を行った。評価結果を表1および表2に示す。

【0070】

【表1】

表 1

| | | 反射防止膜 | レジスト の種類 | 解像度 (μm) | 現像性 | パターン 形状 | 塩基遮断 効果 | 定在波 効果 | 塗布性 |
|-------------|---|---------|-------------|--------------------------|-----|------------|------------|-----------|-----|
| 実 施 例 | 1 | (A) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| | 2 | (B) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| | 3 | (C) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| | 4 | (D) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| | 5 | (E) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| | 6 | (F) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| | 7 | (G) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| | 8 | (H) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| | 9 | (I) | A | 0.40 | 良 好 | 優(A) | あ り | 小 | 良 好 |
| 比 較 例 | 1 | な し | A | 0.45 | 良 好 | 不良(F) | — | 大 | — |
| | 2 | PVA(*1) | A | 0.45 | 良 好 | 不良(F) | な し | 中 | 不 良 |

(*1) ポリビニルアルコール。

【0071】

【表2】

表 2

| | | 反射防止膜 | レジストの種類 | 解像度(μm) | 現像性 | パターン形状 | 塩基遮断効果 | 定在波効果 | 塗布性 |
|-----|----|----------|---------|---------|-----|--------|--------|-------|-----|
| 実施例 | 10 | (A) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| | 11 | (B) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| | 12 | (C) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| | 13 | (D) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| | 14 | (E) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| | 15 | (F) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| | 16 | (G) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| | 17 | (H) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| | 18 | (I) | B | 0.34 | 良好 | 優(A) | あり | 小 | 良好 |
| 比較例 | 3 | なし | B | 0.38 | 良好 | 不良(P) | — | 大 | — |
| | 4 | PSSA(*1) | B | 0.34 | 良好 | 不良(D) | あり | 大 | 不良 |
| | 5 | PEVE(*2) | B | 0.36 | 不良 | 不良(P) | なし | 中 | 不良 |

(*1)ポリスチレンスルホン酸。

(*2)ポリエチルビニルエーテル。

【0072】

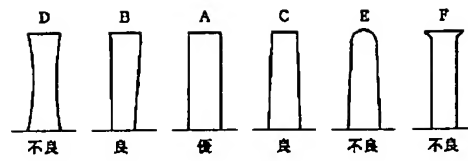
【発明の効果】以上詳述したように、本発明によると、レジスト、特に化学増幅型レジストを使用するリソグラフィプロセスにおいて、雰囲気中の塩基性物質のレジスト被膜中への浸入を阻止して、レジストパターンの劣化を防止でき、かつ塩基遮断性反射防止膜とレジスト被膜との界面における放射線の反射を著しく抑制して、定在波効果を十分低減することが可能な、塩基遮断性反射防止膜を提供することができる。しかも、本発明の塩基遮断性反射防止膜は、水および現像液に対する溶解性に優れ、かつレジスト被膜との濡れ性が良好で塗布性に優れている。また、前記塩基遮断性反射防止膜を使用する本発明のレジストパターンの形成方法によると、雰囲気中の塩基性物質の影響を受けることがなく、たとえ露光

30 から現像までの時間が変化しても、レジストパターンの寸法変動を極めて小さく抑えることができ、しかも定在波効果の影響を受けることがなく、たとえば基板表面に段差等がある場合でも、あるいはレジストの組成や粘度、レジストの塗布条件等が変わっても、レジストパターンの寸法変動を極めて小さく抑えることができ、高精度の微細レジストパターンを安定して形成することが可能となる。さらに、本発明のレジストパターン形成方法は、レジストの解像度、現像性、パターン形状、塗布性等に優れている。したがって、本発明は、特に高集積度の集積回路の製造に寄与するところが大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 パターンの断面形状および各パターン形状の判断基準を示す図である。

【図1】

図 1

フロントページの続き

(72)発明者 勇元 喜次
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内